

Аналогично можно объяснить влияние активности инициатора. Так, средние значения молекулярных весов полимеров, полученных при инициировании α,α' -диоксиперекисями *n*-бутанала и дихлорпропаналя равны $2,3 \cdot 10^6$ и $6,6 \cdot 10^5$ *. Соответственно во втором случае T_1 уменьшается быстрее. Указанный характер изменения T_1 позволяет предположить возможность использования времени спин-решеточной релаксации мономера для оценки среднего молекулярного веса.

Выводы

1. Изучена инициирующая активность α,α' -диоксиперекисей алкилов импульсным методом ЯМР.
2. Показано, что константы инициирования полимеризации определяются строением исходной перекиси.
3. Обнаружено, что время спин-решеточной релаксации мономера зависит от содержания полимера в системе и от скорости полимеризации.

Волгоградский политехнический институт
Казанский химико-технологический институт
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
29 I 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. А. П. Хардин, А. И. Шрейберт, Э. В. Цыганков, Б. Я. Либман, П. В. Вершинин, Е. В. Варшавер, А. М. Курдюков, А. А. Попова, С. В. Голубков, Авт. свид. 18559, 1966; Бюлл. изобретений, 1966, № 19; Н. В. Мандрыкина, А. П. Хардин, А. И. Шрейберт, Материалы научной конференции Волгоградского политехнического института, в сб. Химия и химическая технология, т. 2, Волгоград, 1965.
2. А. И. Шрейберт, А. П. Хардин, Н. В. Елсаков, А. А. Попова, Е. М. Козлов, Ж. органич. химии, 4, 1190, 1968
3. А. И. Шрейберт, А. П. Хардин, П. Г. Тишков, В. П. Прокопьев, А. Д. Шестакова, Высокомолек. соед., Б9, 517, 1967.
4. В. П. Прокопьев, П. Г. Тишков, А. И. Шрейберт, А. П. Хардин, Высокомолек. соед., 8, 787, 1966.
5. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, изд-во «Наука», 1966.
6. Н. У. Быкадоров, Л. М. Кохан, Г. М. Кузнецова, С. Ю. Сизов, А. П. Хардин, А. И. Шрейберт, Научн. труды Волгоградского политехнического института, 1967, стр. 602.
7. R. D. Bartlett, D. M. Simons, J. Amer. Chem. Soc., 82, 1753, 1960.
8. J. Vopela, P. De Stefano, O. Rigamonti, J. Chem. Phys., 37, 1226, 1964.

УДК 678.664

ПОЛИУРЕТАНЫ НА ОСНОВЕ ИЗОМЕРНЫХ ТРИФОРМЕТИЛФЕНИЛЕНДИИЗОЦИАНАТОВ И БУТАНДИОЛА-1,4

Б. Ф. Маличенко, О. Н. Цыпина, А. Е. Нестеров

Фторсодержащие полиуретаны почти не исследованы. Опубликовано несколько патентов, в которых содержится описание способов получения двух видов фторсодержащих полиуретанов. Один вид, содержащий атомы фтора в главной полимерной цепи, был получен при реакции между фторированными алифатическими диолами и нефтормированными полизиоцианатами [1], а второй, содержащий атомы фтора в боковых цепях, синтезирован полимеризацией непредельных фторсодержащих уретанов [2] или при помощи модификации полимеров, имеющих свободные изоцианатные группы, фторированными одноатомными спиртами [3].

* Определение молекулярных весов выполнено А. И. Филимоновым, за что авторы приносят ему благодарность.

Таблица 1

Свойства фторсодержащих полиуретанов *

Полиуретан, №	Полиуретан на основе	Метод ** синтеза	Длительность, часы	Выход, %	T. пл.***, °C	[η], дЛ/г	M · 10⁻⁴
1	1-Трифторметил-3,5-фенилендиизоцианата	1	0,15	91	160—172	0,242	—
2		1	0,50	92	175—182	0,286	1,10
3		1	1,50	96	167—169	0,260	0,90
4		1	3,00	94	175—177	0,195	0,66
5		2	0,06	55	146—150	0,238	0,74
6		3	0,33	92	160—173	0,232	—
7	1-Трифторметил-2,5-фенилендиизоцианата	1	0,50	91	137—145	0,317	0,37
8		1	1,50	90	155—162	0,490	0,98
9		1	3,00	83	150—155	0,300	0,39
10		2	0,06	52	142—157	0,054	—
11		3	0,70	84	175—180	0,670	2,50
12		3	1,50	90	150—156	0,275	—
13	2,4-ТДИ	2	3,00	83	178—180	0,677	1,54

* Строение всех полученных полиуретанов подтверждено данными элементарного анализа на содержание F и N.

** 1 — в растворе в тетраметиленсульфоне, 2 — межфазная поликонденсация, 3 — в блоке.

*** В капилляре.

Ранее одним из нас был синтезирован новый вид линейных алифатических фторсодержащих полиуретанов, у которых атомы фтора находились в диизоцианатной части [4]. Оказалось, что термостабильность этого вида полимеров значительно превосходит термостабильность аналогичных нефторированных полиуретанов. В ряду полиуретанов, синтезированных на основе тетрафтор-*m*-фенилендиизоцианата [5], тоже наблюдается повышение термостабильности полимера по сравнению с его нефторированным аналогом.

Интересно было выяснить, какое влияние на свойства полиуретанов окажут атомы фтора, находящиеся в боковых цепях ароматических диизоцианатов. В качестве объекта исследования были выбраны полиуретаны, синтезированные нами на основе 1-трифторметил-2,5-фенилендиизоцианата и 1-трифторметил-3,5-фенилендиизоцианата и бутандиола-1,4. Для сравнения приведены свойства полиуретана, полученного на основе 2,4-толуилиндиизоцианата и бутандиола-1,4 [6].

Экспериментальная часть

Характеристика исходных продуктов. 1-Трифторметил-2,5-фенилендиизоцианат получали взаимодействием фосгена с 1-трифторметил-2,5-фенилендиамином в среде инертного растворителя и очищали фракционированием в вакууме; применяли продукт с т. кип. 105—106°/7 мм. 1-Трифторметил-3,5-фенилендиизоцианат получали как указано выше и очищали перегонкой в вакууме; применяли продукт с т. кип. 110—111°/12 мм. Бутандиол-1,4 перегоняли в вакууме; т. кип. 119—120°/10 мм, содержание воды 0,05%. Тетраметиленсульфон перегоняли в вакууме; применяли продукт с т. кип. 155°/18 мм. Тетраметилен-1,4-бис-(хлорформиат) применяли с т. кип. 96—97°/4 мм.

Получение полиуретанов в растворе. В реактор, снабженный механической мешалкой, термометром, капельной воронкой и холодильником, защищенным от доступа влаги, помещали раствор 2,74 г диизоцианата в 5,3 мл тетраметиленсульфона. К перемешиваемому раствору быстро прибавляли раствор 1,08 г бутандиола-1,4 в 5 мл тетраметиленсульфона. Полимеризацию проводили при 140° в течение времени, указанного в табл. 1. Полимер осаждали водой и сушили в вакууме.

Получение полиуретанов методом межфазной поликонденсации. К раствору 0,44 г диамина и 0,2 г едкого натра в 75 мл воды при перемешивании и 20° в один прием прибавляли раствор 0,53 г тетраметилен-1,4-бис-(хлорформиата) в 7 мл безводного бензола и перемешивали 10 мин. Полимер отфильтровывали, промывали водой и сушили в вакууме до постоянного веса.

Получение полиуретанов в блоке. В пробирку, снабженную мешалкой, помещали 0,0058 моля бутандиола-1,4, создавали атмосферу очищенного азота и при 60° прибавляли 0,0058 моля диизоцианата. Диизоцианат прибавляли в течение 45 мин., повышая постепенно температуру до 175—180°. При 180—190° перемешивали в течение времени, указанного в табл. 1, охлаждали, растворяли полимер в диметилформамиде и осаждали водой.

Перед исследованием физико-химических свойств все полиуретаны переосаждали из диметилформамида и сушили в вакууме до постоянного веса. Вязкость полиуретанов определяли при 20° в диметилформамиде. Потерю в весе при нагревании в вакууме (250–260°, 4 часа, 3 м.м) и гидролитическую стабильность (кипячение навески полиуретана с 10-кратным избытком 10%-ной H_2SO_4 и 10%-ного NaOH в течение 6 час.) определяли весовым методом. Полученные данные приведены в табл. 2.

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 приведены некоторые свойства полиуретанов на основе 1-трифторметил-3,5-фенилендиизоцианата и 1-трифторметил-2,5-фенилендиизоцианата и бутандиола-1,4, синтезированных тремя различными методами. Метод межфазной поликонденсации с применением воднощелочных растворов фторсодержащих диаминов и бензольного раствора тетраметилен - 1,4-бис - (хлорформиата) оказался мало пригодным вследствие низкой растворимости исходных фторсодержащих диаминов. Полученные по этому методу полиуретаны 5 и 10 имеют сравнительно низкие молекулярные веса. Более высокие молекулярные веса для указанных полиуретанов были достигнуты при проведении реакции между соответствующими дизоцианатами и бутандиолом-1,4 в среде тетраметиленсульфона, который ранее [6] был предложен в качестве лучшего растворителя для получения полиуретанов на основе 2,4-толуилендиизоцианата (2,4-ТДИ) и бутандиола-1,4. Величина молекулярного веса фторсодержащих полиуретанов в значительной степени зависит от продолжительности нагревания исходных растворов в тетраметиленсульфоне при 140°. Для полиуретана на основе 1-трифторметил-3,5-фенилендиизоцианата максимальный молекулярный вес достигается в течение 0,5 часа, после чего он уменьшается. При проведении реакции с 1-трифторметил-2,5-фенилендиизоцианатом для достижения максимального молекулярного веса требуется 1,5 часа (т. е. в 3 раза больше), тогда как для полиуретанов на основе 2,4-ТДИ это время при проведении процесса в аналогичных условиях составляет 3 часа (т. е. в 6 раз больше). По-видимому, введение в молекулу дизоцианата электроноакцепторной трифторметильной группы увеличивает скорость реакции между изоцианатной и гидроксильной группами, однако на примере 1-трифторметил-2,5-фенилендиизоцианата уже становится заметным и эффект экранирования изоцианатной группы трифторметильной группой. Полиуретан с наибольшим молекулярным весом из названного выше дизоцианата был получен в блоке. И в данном случае увеличение продолжительности нагревания выше оптимального приводит к заметному снижению молекулярного веса.

Температуры плавления фторсодержащих полиуретанов довольно близки и не отличаются от температуры плавления полиуретана на основе 2,4-ТДИ (полиуретаны 2, 11 и 13).

Интересно сравнить результаты исследования термической и гидролитической стойкости фторсодержащих полиуретанов и их нефторированного аналога, синтезированного на основе 2,4-ТДИ, приведенные в табл. 2.

Из этих данных видно, что термическая стойкость фторсодержащих полиуретанов превышает таковую нефторированного полиуретана 13. Казалось бы, что полиуретан 8, у которого одна из урегановых групп находится в орто-положении к трифторметильной группе, должен был бы обладать меньшей термической стойкостью. Ранее нами [6] на примере изо-

Таблица 2
Термическая и гидролитическая стойкость
фторсодержащих полиуретанов

Полиуретан, № *	Потеря веса (%) при действии:		
	нагревания	10%-ного NaOH	10%-ной H_2SO_4
8	40,0	1,7	2,0
2	47,9	1,4	1,4
13	59,0	3,2	1,9

* Нумерация полиуретанов по табл. 1.

мерных толуилендиизоцианатов было показано, что менее устойчивым к действию высоких температур является полиуретан на основе 2,6-ТДИ, у которого обе уретановые группы находятся в *ортого*-положении к метильной группе, что создает значительные пространственные затруднения. У полиуретана на основе 2,4-ТДИ только одна уретановая группа находится в *ортого*-положении к метильной и, естественно, в этом случае пространственные затруднения гораздо меньшие.

Трифторметильная группа, обладая большим размером, чем метильная, должна была бы облегчить термическое разложение уретановой группы в полимере 8 по сравнению с полиуретаном 2, у которого пространственных затруднений нет. Однако, как показали исследования, проведенные в настоящей работе, а также на примере полиуретана на основе тетрафтор-*м*-фенилендиизоцианата [5], между атомами фтора и уретановой группой существует заметное взаимодействие. Атомы фтора, находящиеся в *ортого*-положении к уретановой группе, и атомы фтора *ортого*-трифторметильной группы образуют сильные внутримолекулярные связи с уретановой группой, что и обуславливает повышенную термическую стойкость последней. Ниже будет приведен еще один довод в пользу этого предложения.

Гидролитическая стойкость фторсодержащих полиуретанов мало отличается от гидролитической стойкости нефтоторированного полимера на основе 2,4-ТДИ.

Молекулярные веса фторсодержащих полиуретанов достаточно велики, что позволяет получать на их основе пленки из раствора и, по-видимому, учитывая их устойчивость к температуре, из расплава.

Молекулярные веса синтезированных полиуретанов были определены с использованием коэффициентов поступательной диффузии и значений характеристической вязкости по уравнению [7]

$$A_0 = \frac{D\eta_0}{T} (M[\eta])^{1/3}, \quad (1)$$

где $A_0 \approx 3,4 \cdot 10^{-10}$ эрг/град, η_0 — вязкость растворителя, T — абсолютная температура, D — коэффициент поступательной диффузии. Для этих исследований коэффициент поступательной диффузии D и характеристическую вязкость $[\eta]$ определяли в ацетоне при 20°. Зависимости характеристической вязкости от молекулярного веса описываются следующими уравнениями:

для полиуретана на основе 1-трифторметил-3,5-фенилендиизоцианата и бутандиола-1,4

$$[\eta] = 2,9 \cdot 10^{-3} M^{0,5} \text{ дл/г}, \quad (2)$$

для полиуретана на основе 1-трифторметил-2,5-фенилендиизоцианата и бутандиола-1,4

$$[\eta] = 4,27 \cdot 10^{-3} M^{0,5} \text{ дл/г}. \quad (3)$$

Как видно из уравнений (2) и (3), показатели степени a при M в обоих случаях равны 0,5, что свидетельствует о том, что в данном интервале молекулярных весов молекулярные цепи обоих полиуретанов ведут себя как непротекаемые гауссовые клубки [8]. Поскольку в таких случаях константа K в уравнении $[\eta] = KM^a$ характеризует гибкость полимерной цепи, представляется возможным сравнить гибкость этих полимеров. Действительно, согласно Флори, для невозмущенных цепей

$$[\eta]/M^{0,5} = \Phi \left(\frac{\bar{A}_\theta^2}{M} \right)^{1/2} = K_\theta, \quad (4)$$

где $\Phi = 2,6 \cdot 10^{21}$, $(\bar{A}_\theta^2)^{1/2}$ — невозмущенные размеры цепи.

Используя уравнение (4), можно определить $(\bar{A}_\theta^2/M)^{1/2}$ или $(\bar{A}_\theta^2/\bar{A}_{cb}^2)^{1/2}$. Вычисления показали, что $(\bar{A}_\theta^2/\bar{A}_{cb}^2)^{1/2} = 2,3$ для цепей полиуретана-

на на основе 1-трифторметил-3,5-фенилендиизоцианата и бутандиола-1,4. Сравнивая уравнения (2) и (3) и используя уравнение (4), можно показать, что $(h_0^2 / h_{\text{св}}^2)^{1/2}$ для полиуретанов на основе 1-трифторметил-2,5-фенилендиизоцианата и бутандиола-1,4 равно 2,6. Такое увеличение жесткости полимерных цепей полиуретана на основе 1-трифторметил-2,5-фенилендиизоцианата по сравнению с цепями полиуретана на основе 1-трифторметил-3,5-фенилендиизоцианата связано, по-видимому, с возможным образованием водородной связи между атомом водорода уретановой группы и атомами фтора трифторметильной группы, находящейся в *ортоположении* к ней.

Выводы

1. Синтезированы новые фторсодержащие полиуретаны — аналоги полиуретанов на основе толуилидендиизоцианатов и исследованы их некоторые физико-химические свойства. Показано, что полиуретаны этого типа с большими молекулярными весами образуются при проведении реакции в расплаве.

2. Установлено, что присутствие атомов фтора в молекуле диизоцианата практически не влияет на температуру плавления полиуретанов, однако заметно увеличивает их термостабильность. Наибольшей термостабильностью обладает полиуретан, у которого трифторметильная группа находится в *ортоположении* к уретановой группе.

3. На гидролитическую стойкость присутствие трифторметильной группы заметного влияния не оказывает. Гидролитическая стойкость фторированных и нефторированных полиуретанов этого типа одинакова.

4. Получено соотношение вязкость — молекулярный вес в демитилформамиде при 20° для полиуретанов на основе 1-трифторметил-3,5-фенилендиизоцианата и бутандиола-1,4: $[\eta] = 2,9 \cdot 10^{-3} M^{0,5}$ и для полиуретанов на основе 1-трифторметил-2,5-фенилендиизоцианата $[\eta] = 4,27 \cdot 10^{-3} M^{0,5}$. Установлено, что полиуретаны на основе последнего диизоцианата обладают более жесткими цепями, чем полиуретаны на основе 1-трифторметил-3,5-фенилендиизоцианата.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию
5 II 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Англ. пат. 797795, 1958; Chem. Abstrs, 53, 1830, 1959; Пат. США 2842524, 1958; Chem. Abstrs, 52, 17797, 1958; Пат. США 3016360, 1957; Chem. Abstrs, 56, 7480, 1962.
2. Пат. США 2911390, 1959; РЖХим, 11C271, 1965; бельг. пат. 625613, 1963; РЖХим, 15C257, 1966.
3. Англ. пат. 994411, 1965; РЖХим, 5И87, 1966.
4. Б. Ф. Маличенко, Е. В. Шелудько, Ю. Ю. Керча, Высокомолек. соед., А9, 2465, 1967.
5. Б. Ф. Маличенко, В. В. Пенчук, Высокомолек. соед., Б11, 37, 1969.
6. Б. Ф. Маличенко, О. Н. Цыпина, А. Е. Нестеров, А. С. Шевляков, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., А9, 2616, 1967
7. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», 1964.
8. А. Е. Нестеров, Ю. С. Липатов, Л. И. Осинина, Высокомолек. соед., Б10, 277, 1968.